

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241076

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

H01M 4/86

H01M 4/90

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 08-075371

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1996

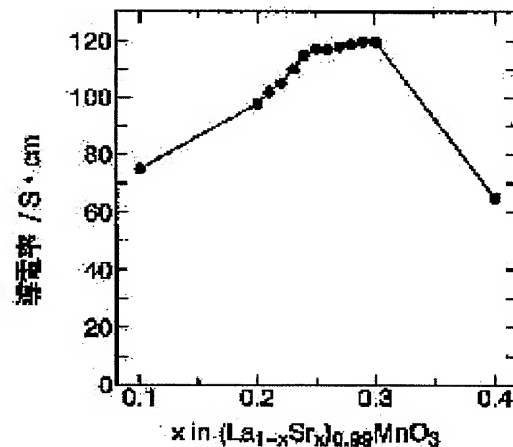
(72)Inventor : UENO AKIRA  
AIZAWA MASANOBU

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE CERAMIC AND SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic, optimized in the balance of 4 factors of electrical conductivity, thermal expansion coefficient, reaction resistance to zirconia and gas permeability, and a solid electrolyte type fuel cell improved in both performance and durability.

**SOLUTION:** The electrically conductive ceramic has the composition of  $(La_{1-x}Sr_x)_{0.96-1.0}MnO_3$ ,  $0.22 \leq x \leq 0.28$  and  $0.96 \leq z < 1.0$ . And the solid electrolyte type fuel cell is provided with an air electrode composed of the electrically conductive ceramic having the composition and a solid electrolyte layer formed on the air electrode and composed of an yttria stabilized zirconia(YSZ).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-241076

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup>     | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|------------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 4 B 35/495               |      |        | C 0 4 B 35/00 | J      |
| H 0 1 M 4/86                 |      |        | H 0 1 M 4/86  | T      |
| 4/90                         |      |        | 4/90          | X      |
| 8/02                         |      |        | 8/02          | E      |
| 8/12                         |      |        | 8/12          |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁) |      |        |               |        |

(21)出願番号 特願平8-75371

(22)出願日 平成8年(1996)3月6日

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 上野 晃

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 相沢 正信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

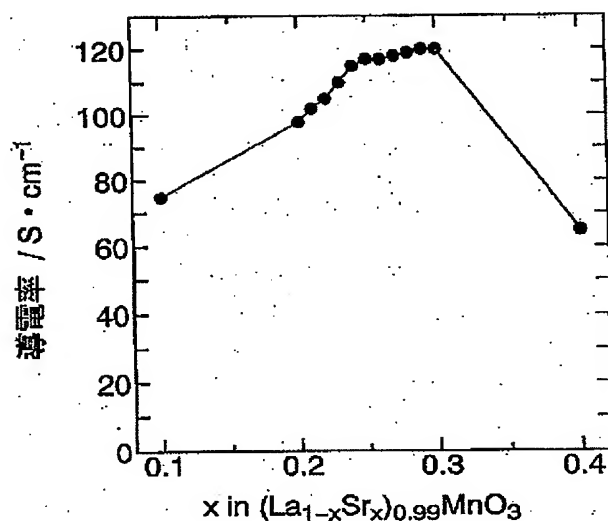
(74)代理人 弁理士 渡部 温

(54)【発明の名称】 導電性セラミックス及び固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 導電性、熱膨張係数、ジルコニアとの耐反応性及びガス透過性の4ファクターのバランスの点で最適化されたセラミックスを提供する。また、性能及び耐久性の両面で改善された固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明の導電性セラミックスは、 $(La_{1-x}Sr_x)_zMnO_3$ 、 $0.22 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.96 \leq z < 1.0$ の組成を有する。また、本発明の固体電解質型燃料電池は、上記組成の導電性セラミックスからなる空気電極と、この空気電極上に形成されたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなる固体電解質層と、を具備する。



Sr添加量と導電率の関係

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $(La_{1-x} Sr_x)_z MnO_3$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.96 \leq z < 1.0$ の組成を有する導電性セラミックス。

【請求項2】  $(La_{1-x} Sr_x)_z MnO_3$ 、 $0.24 \leq x \leq 0.26$ 、 $0.97 \leq z \leq 0.99$ の組成を有する導電性セラミックス。

【請求項3】 請求項1又は2記載の導電性セラミックスからなる空気電極と、この空気電極上に形成されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる固体電解質層と、を具備することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池の空気電極等に好適に用いられる導電性セラミックス及びそのような空気電極を有する固体電解質型燃料電池に関する。特に、導電性、熱膨張係数、ジルコニアとの耐反応性及びガス透過性の4ファクターのバランスの点で最適化されたランタンマンガンナイト系のペロブスカイト型複合酸化物セラミックスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】円筒型セルタイプの固体電解質型燃料電池(以下T-SOFCとも言う)の空気電極を例にとって従来技術を説明する。T-SOFCは、特公平1-59705等に開示されている固体電解質型燃料電池(以下SOFCとも言う)の1タイプである。T-SOFCは、多孔質支持管-空気電極-固体電解質-燃料電極-インターコネクターで構成される円筒型セルを有する。空気電極側に酸素(空気)を流し、燃料電極側にガス燃料( $H_2$ 、CO等)を流してやると、このセル内で $O^{2-}$ イオンが移動して化学的燃焼が起り、空気電極と燃料電極の間に電位が生じ発電が行われる。なお、空気電極が支持管を兼用する形式のものもある。T-SOFCの実証試験は、1993年段階で25kw級のもの(セル有効長50cm、セル数1152本)までが進行中である。

【0003】現状の代表的なT-SOFCの構成材料、厚さ及び製造方法は以下のとおりである(Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFC, 1993)。

支持管:  $ZrO_2 (CaO)$ 、厚さ1.2mm、押し出し  
空気電極:  $La (Sr) MnO_3$ 、厚さ1.4mm、スラリーコート

固体電解質:  $ZrO_2 (Y_2O_3)$ 、厚さ40 $\mu m$ 、EVD

インターコネクター:  $LaCr (Mg) O_3$ 、厚さ40 $\mu m$ 、EVD

燃料電極:  $Ni-ZrO_2 (Y_2O_3)$ 、厚さ100 $\mu m$ 、スラリーコート-EVD

【0004】T-SOFC用の空気電極用材料に関しては、より具体的には、以下に挙げる材料が実証試験用プ

ラントに用いられたり、文献により提案されている。

①  $La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$  : 上記文献の667頁に、カルシア安定化ジルコニア(CSZ)との熱膨張係数マッチングが良好として紹介された。

②  $La_{1-x} Sr_x CoO_3$  : 特開平1-10576で提案された。

③  $(La_{1-x} Sr_x)_{0.94} MnO_3$  : セラミック協会(1990年、予稿集32頁)で発表された。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記①~③について、導電性、熱膨張係数、ジルコニアとの耐反応性及びガス透過性を試験したところ、次のような問題点があることが判明した。

①  $La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$  : ジルコニアと反応して電気伝導度の低い $SrZrO_3$ や $La_2Zr_2O_7$ が生成することが確認された。そのため、セル性能を低下させるおそれがあり使用できない。

【0006】②  $La_{1-x} Sr_x CoO_3$  : 同じくジルコニアと反応して $SrZrO_3$ や $La_2Zr_2O_7$ が生成することが確認された。そのため、セル性能低下のおそれがあり使用できない。また、常温~1,000℃の熱膨張係数が $\sim 20 \times 10^{-6}/K$ とYSZに比較して大きい。ため熱応力に起因するセル破壊のおそれが高い。

③  $(La_{1-x} Sr_x)_{0.94} MnO_3$  : 焼結性が高すぎて、多孔体の作製が困難である。なお、空気電極形成後の固体電解質層形成工程で1,300℃以上の温度にさらされることとなるので、空気電極材料の焼結性が高すぎると空気電極の焼結が進みすぎて通気性が低下することとなり、ガス(酸素)透過性を要求される空気電極材には不適である。

【0007】本発明は、導電性、熱膨張係数、ジルコニアとの耐反応性及びガス透過性の4ファクターのバランスの点で最適化されたランタンマンガンナイト系のペロブスカイト型複合酸化物セラミックスを提供することを目的とする。また、そのような優れた特性の材料で作られた空気電極を有し、性能及び耐久性の両面で改善された固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の導電性セラミックスは、 $(La_{1-x} Sr_x)_z MnO_3$ 、 $0.22 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.96 \leq z < 1.0$ の組成を有する。ここでx、zの範囲は、より好ましくは、 $0.24 \leq x \leq 0.26$ 、 $0.97 \leq z \leq 0.99$ である。この範囲で、上記4特性がいずれも良好である。

【0009】また、本発明の固体電解質型燃料電池は、上記組成の導電性セラミックスからなる空気電極と、この空気電極上に形成されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる固体電解質層と、を具備することを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態及び実施例】以下より具体的に説明する。 $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_3$ について $x$ と $z$ をある範囲で振って粉末及び焼結体試料を作製し、ジルコニアとの耐反応性、導電率、熱膨張係数及びガス透過性の測定を行った。

## 【0011】(1) ジルコニアとの耐反応性試験：

(1. 1) 試料作製： $0.10 \leq x \leq 0.40$ 、 $0.90 \leq z \leq 1.15$ の範囲の平均粒径 $20 \mu m$ の $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_3$ 粉を以下により作製した。原料としての硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸マンガン

\* 【0012】(1. 2) ジルコニア粉混合：8mol% $Y_2O_3$ 添加 $ZrO_2$ 粉(平均粒径 $0.3 \mu m$ )と上記 $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_3$ 粉を重量比1：1となるよう秤量した。両粉をボールミル(ボール材質3mol% $Y_2O_3$ ドープ $ZrO_2$ 、媒体エタノール)で50Hr混合した。

(1. 3) 熱処理：上記混合粉を電気炉(1,400℃、大気雰囲気)中で100Hr保持した。

(1. 4) 耐反応性評価：熱処理した混合粉をX線回析分析装置で分析して熱処理中の生成相の有無とその生成相の種類を調べた。その結果を表1に示す。

## 【0013】

## 【表1】

表1 組成とYSZとの反応性の関係

| 組 成                                | 生 成 物         |
|------------------------------------|---------------|
| $(La_{0.90}Sr_{0.10})_{0.99}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |
| $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.99}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.99}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.99}MnO_3$ | —             |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.99}MnO_3$ | —             |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.99}MnO_3$ | —             |
| $(La_{0.71}Sr_{0.29})_{0.99}MnO_3$ | $SrZrO_3$     |
| $(La_{0.70}Sr_{0.30})_{0.99}MnO_3$ | $SrZrO_3$     |
| $(La_{0.60}Sr_{0.40})_{0.99}MnO_3$ | $SrZrO_3$     |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1.00}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1.10}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |
| $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1.15}MnO_3$ | $La_2Zr_2O_7$ |

【0014】結局、 $x \leq 0.21$ 、 $0.29 \leq x$ 、 $1.00 \leq z$ の範囲では、 $SrZrO_3$ や $La_2Zr_2O_7$ が生成したことが判明した。これらの生成物は電気伝導性が低いのでセル性能を低下させるという悪影響を与えるので、生成物の生じる組成範囲は避ける必要がある。

## 【0015】(2) 導電率試験：

(2. 1) 試料作製：上記(1. 1)の耐反応性測定用試料と同じ組成範囲(ただし $z$ は0.99で固定)及び製造方法により $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_3$ 粉を得た。この粉100部に、有機バインダー10部、グリセリン3部、水10部を添加した後、混合機、混練機を用いて混合・混練した。この混練物を圧力 $30 kgf/cm^2$ 、温度 $10^\circ C$ で押し出し成形した後、乾燥・脱脂した。続いて大気雰囲気の電気炉中で $1,450^\circ C \times 10Hr$ 焼成して、径 $6mm \times$ 長さ $40mm$ の試料を得た。この試料の気孔率は $30 \sim 35\%$ であった。

【0016】(2. 2) 導電率測定：直流4端子法により、大気中・ $1,000^\circ C$ にて試料の導電率を測定した。図1は、 $x$ 値( $Sr$ 添加量、横軸)と導電率との関係を示すグラフである。図1から分るように、導電率は $x=0.2 \sim 0.3$ の範囲でおおむね高く、特に $0.24 \sim 0.3$ の範囲で高かった。

## 【0017】(3) 熱膨張係数試験：

(3. 1) 試料作製：導電率を測定したのと同じ試料を用いた。

(3. 2) 熱膨張係数測定：理学電機(株)製の熱膨張測定機THERMOFLEX TMA8140型を使用して、室温から $1,000^\circ C$ の間の熱膨張率を測定した。図2は、 $x$ 値( $Sr$ 添加量、横軸)と熱膨張係数との関係を示すグラフである。図2から分るように、 $Sr$ 添加量の増加に伴い熱膨張係数は増大する。 $YSZ$ の固体電解質の熱膨張係数は $10 \times 10^{-6}/K$ 近辺であるの

で、熱膨張係数のマッチングの観点からは  $x = 1.0 \sim 1.2 \times 10^{-6} / \text{K}$  の範囲が好ましい。

【0018】(4) ガス透過性：

(4.1) 試料作製：導電率や熱膨張係数を測定した試料を作製したのと同じ方法で、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_z\text{MnO}_3$ 、 $0.90 \leq z \leq 0.99$  の組成範囲で、外径13mm、肉厚1.5mm、長さ50mmのチューブ状試料を作製した。なお、このチューブの径及び厚さは、ほぼ実物のSOFCセルの空気電極と同じである。

【0019】(4.2) ガス透過性測定：上記チューブ試料を20℃の空气中に置いて、試料の内外面間に0.1kgf/cm<sup>2</sup>の差圧(N<sub>2</sub>ガス、内高)をかけ、この差圧下でN<sub>2</sub>ガスが試料を透過する量を測定した。図3は、 $z$ 値(Aサイト欠損量、横軸)とN<sub>2</sub>ガス透過量(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hr、縦軸)との関係を示すグラフである。

【0020】図3から分るように、 $z \leq 0.95$ においてガス透過量は急激に低下した。電極中のガス拡散抵抗を考慮した場合ガス透過量は大きい方が望ましく、ジルコニアとの耐反応性も考慮すれば、 $0.96 \leq z < 1$ 。\*

\*0であることが良いことがわかった。さらに、ガス透過量の高い $z = 0.97 \sim 0.99$ 、さらには $0.98 \sim 0.99$ がより好ましい。

【0021】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、導電性、熱膨張係数、ジルコニアとの耐反応性及びガス透過性の4ファクターのバランスの点で最適化されたランタンマンガンナイト系のペロブスカイト型複合酸化物セラミックスを提供することができる。また、そのような優れた特性の材料で作られた空気電極を有し、性能及び耐久性の両面で改善された固体電解質型燃料電池を提供することができる。

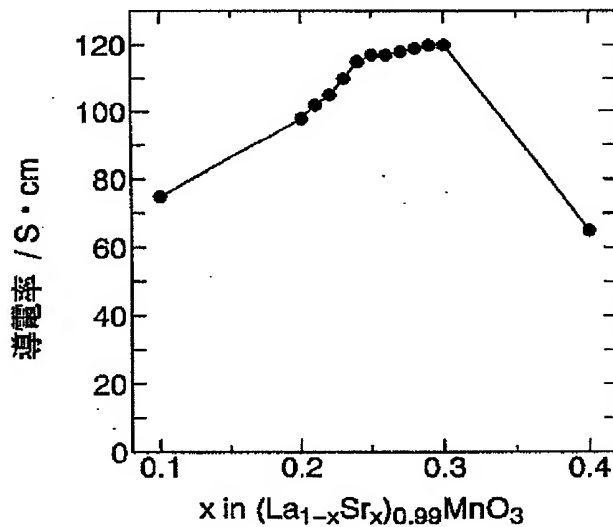
【図面の簡単な説明】

【図1】 $x$ 値(Sr添加量、横軸)と導電率との関係を示すグラフである。

【図2】 $x$ 値(Sr添加量、横軸)と熱膨張係数との関係を示すグラフである。

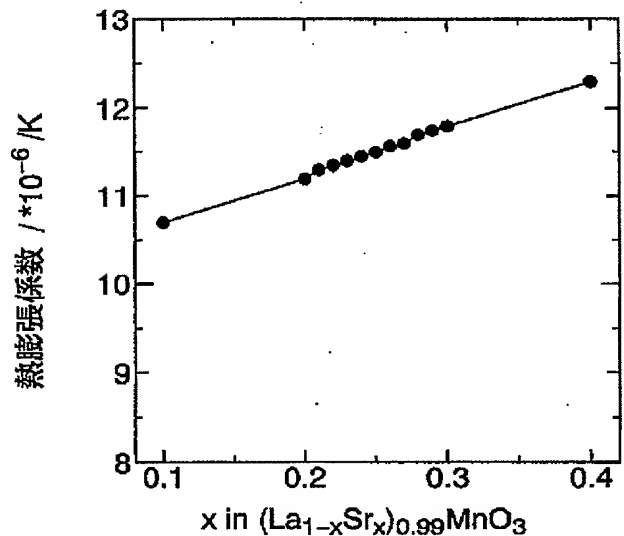
【図3】 $z$ 値(Aサイト欠損量、横軸)とN<sub>2</sub>ガス透過量(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hr、縦軸)との関係を示すグラフである。

【図1】



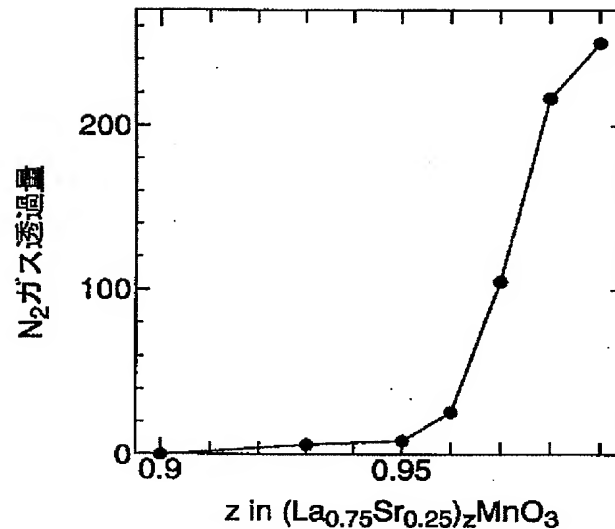
Sr添加量と導電率の関係

【図2】



Sr添加量と熱膨張係数の関係

【図3】



z値とガス透過性の関係

## 【手続補正書】

【提出日】平成8年9月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0019】(4.2)ガス透過性測定：上記チューブ試料を20℃の空气中に置いて、試料の内外面間に0.1kgf/cm<sup>2</sup>の差圧(N<sub>2</sub>ガス、内高)をかけ、この差圧下でN<sub>2</sub>ガスが試料を透過する量を測定した。図3は、z値(Aサイト/Bサイト モル比、横軸)とN<sub>2</sub>ガス透過量(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hr、縦軸)との関係を示すグラフである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図3】z値(Aサイト/Bサイト モル比、横軸)とN<sub>2</sub>ガス透過量(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・hr、縦軸)との関係を示すグラフである。

## 【手続補正3】

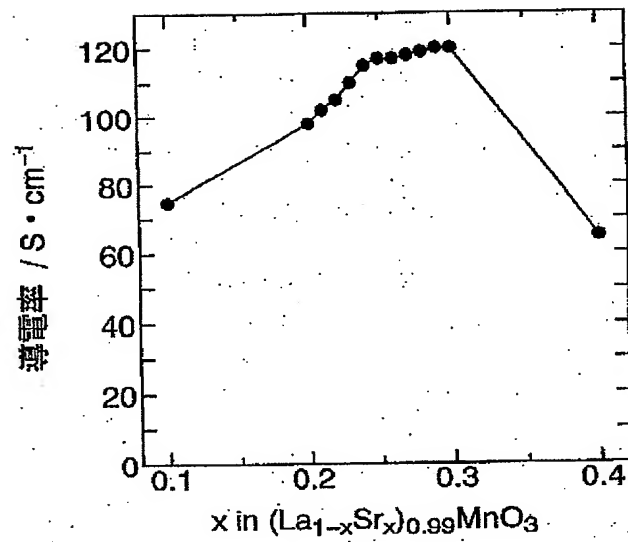
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図1】



Sr添加量と導電率の関係

【手続補正4】

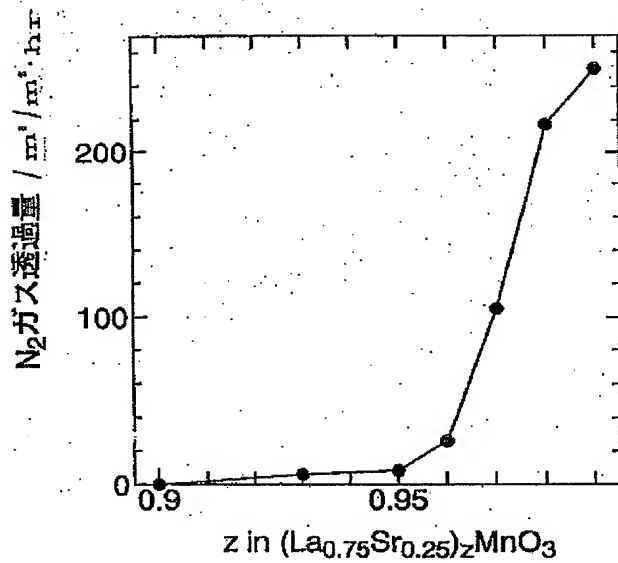
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



z値とガス透過性の関係